

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



EP 03 / 13529

REC'D 21 JAN 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 58 580.6

**Anmeldetag:** 16. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Hochmolekulare Polyazole

**IPC:** C 08 G 73/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehner

## Hochmolekulare Polyazole

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige hochmolekulare Polyazole, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10 Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (@Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder  
15 Diphenyl-isophthalat bzw. deren Estern in der Schmelze. Bei der Reaktion mit DPIP entsteht als Nebenprodukt gasförmiges Phenol, das zu einer starken Schaumbildung und Volumenexpansion führt. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige  
20 Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien bzw. Polymerfasern wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise  
25 Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie bzw. eine Faser mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Bei der Herstellung der Lösungen hat sich gezeigt, daß diese stark von den  
30 Eigenschaften des eingesetzten Polyazols abhängen. Insbesondere die beobachtete Gelbildung und andere Kristallisationseffekte führen zu einer geringen Lagerfähigkeit der Lösungen. Diese Probleme sind bereits in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 10052237.8 beschrieben. Die dort beschriebene Prozedur ist jedoch sehr aufwendig und führt zu einer schlechten Ausbeute an eingesetztem Polyazolpolymeren.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Polyazol bereitzustellen, das die vorstehenden Probleme überwindet und andererseits die hervorragenden physikalischen Eigenschaften ausweist.

Es wurde nunmehr gefunden, daß hochmolekulare Polyazole einerseits zur Bildung von lagerstabilen Lösungen führen und andererseits die hervorragenden physikalischen Eigenschaften bislang bekannter Polyazole noch übertreffen. Die hochmolekularen Polyazole werden zudem in einfacher Weise bereitgestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyazole deren Molekulargewicht gemessen als Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g beträgt erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
- C) Zerkleinern der gemäß Schritt B) erhaltenen Masse und Fraktionierung der erhaltenen Teilchen,
- D) Erwärmen der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise bis zu 400°C, und abkühlen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-

Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

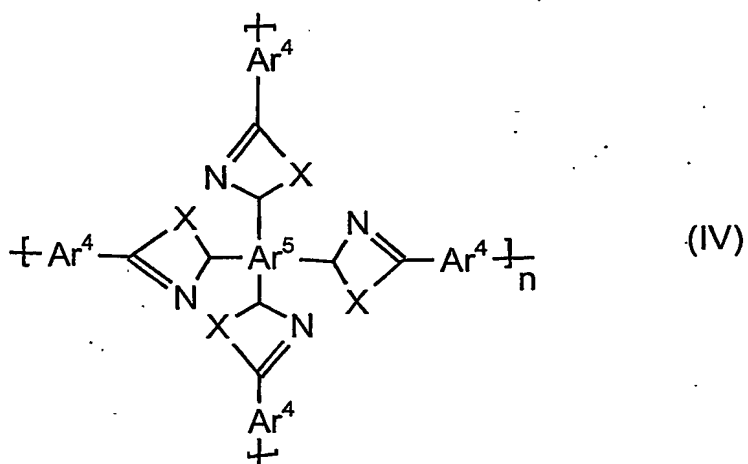
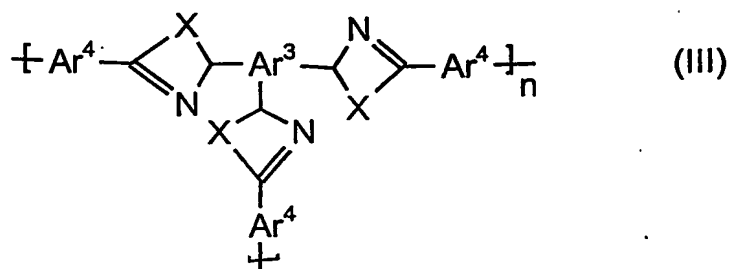
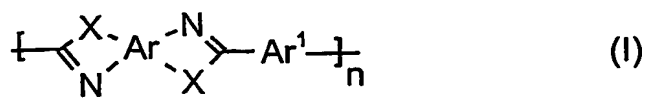
Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

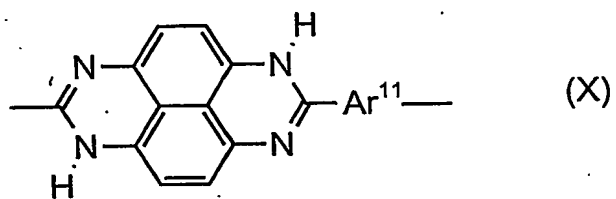
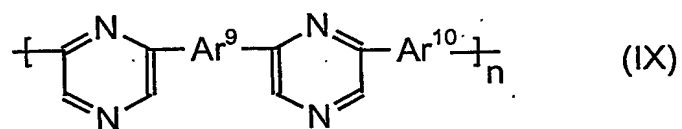
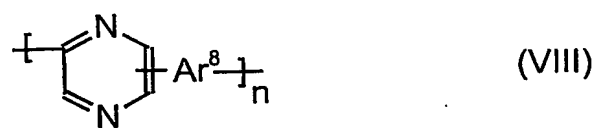
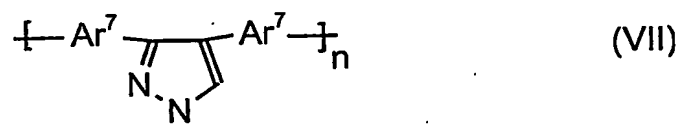
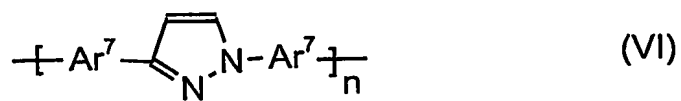
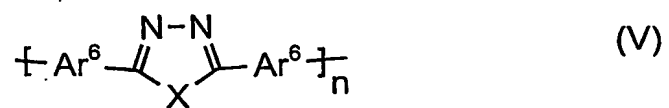
Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische

Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Ester. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. Bevorzugt handelt es sich um Di-Phenyl-isophthalat (DPIP) und deren Ester.

Das erfindungsgemäß gebildete Polymer auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X)





worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann;
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- n eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan,



Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

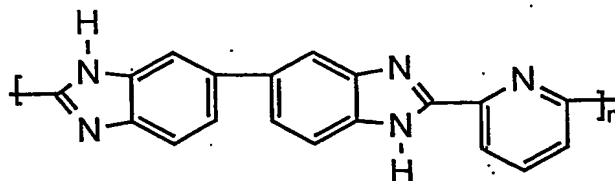
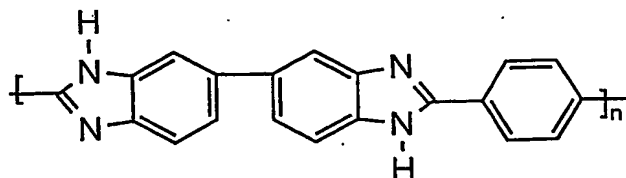
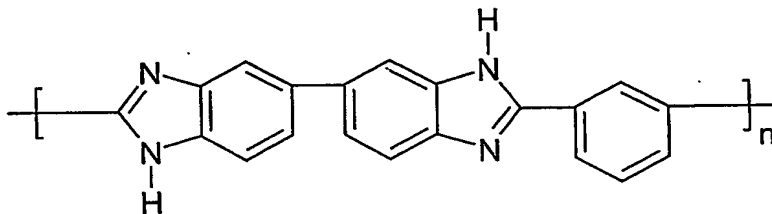
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

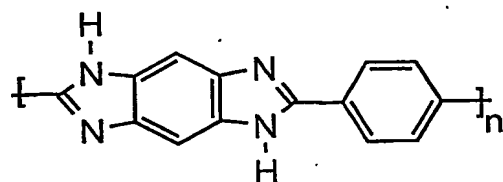
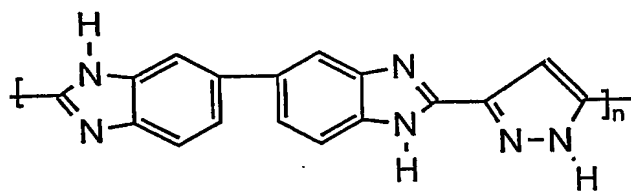
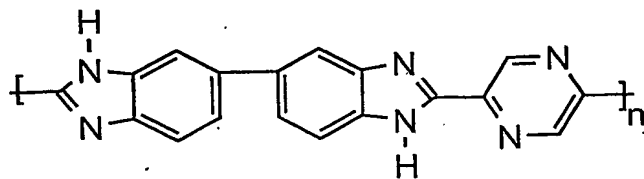
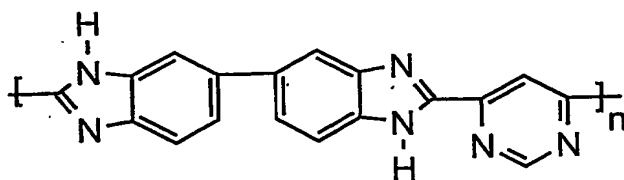
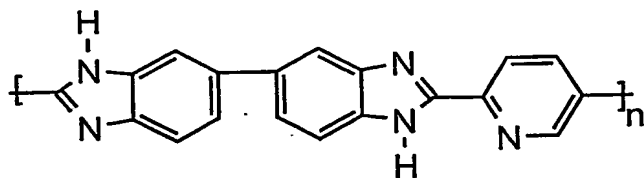
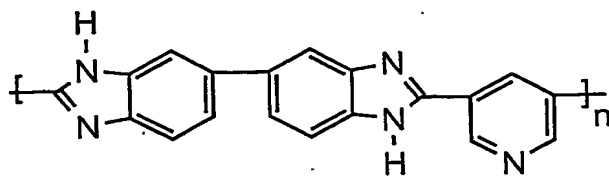
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (X) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

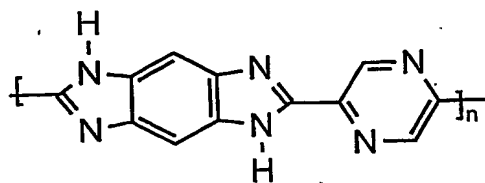
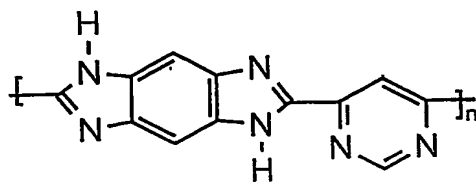
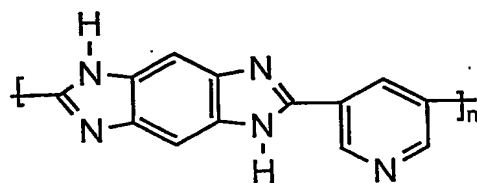
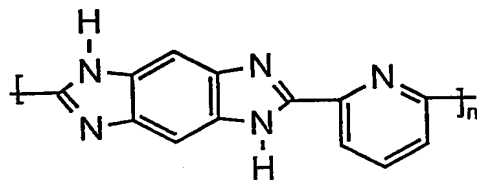
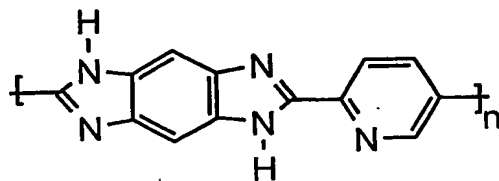
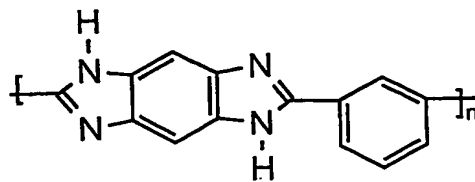
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

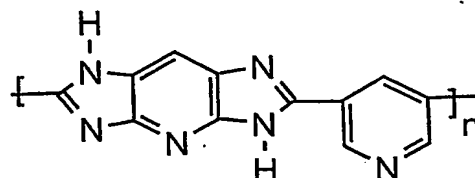
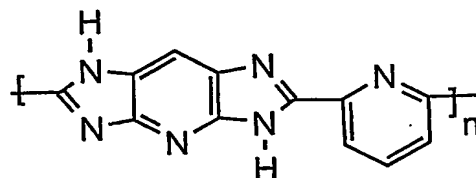
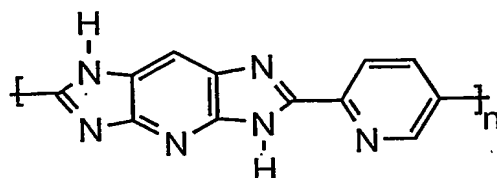
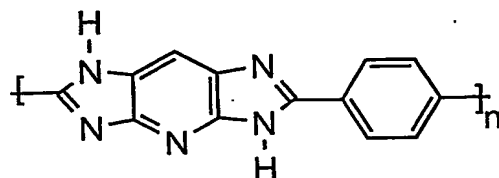
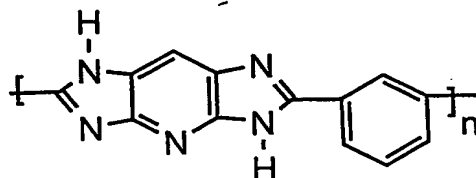
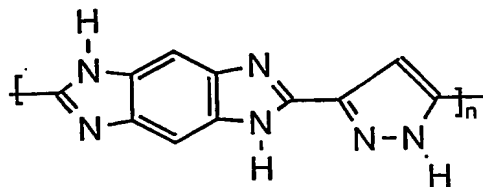
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

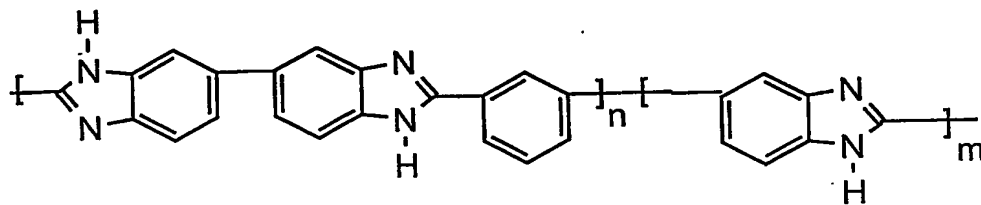
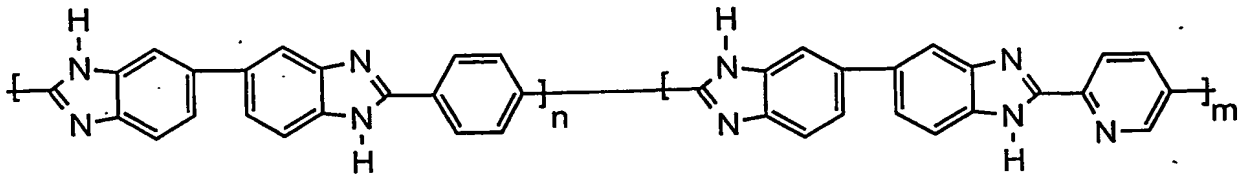
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











Die erfindungsgemäßen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,3 dl/g, insbesondere mindestens 1,4 dl/g, und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $\eta_{inh} < 1,1$  dl/g).

Die Erwärmung gemäß Schritt B) erfolgt unter Inertgas und vorzugsweise unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Erwärmung erfolgt für eine Dauer von 30 Minuten bis zu 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Stunde und 15 Stunden, insbesondere zwischen 2 Stunden und 10 Stunden. Zur besseren Verteilung der einzubringenden Wärme ist es von Vorteil für eine innige Durchmischung der zu erwärmenden Masse zu sorgen. Vorzugsweise wird die Masse in Schritt B) gerührt. Dieses hat einen weiteren Vorteil, da die im Temperaturbereich von 170 bis 270°C zu beobachtende Schaumbildung kontrolliert bzw. reduziert werden kann. Es ist von Vorteil, einen Rührer zu wählen der geeignet ist, die Zerkleinerung der gemäß Schritt B) erhaltenen schaumartigen Masse, in Schritt C), zu bewerkstelligen. Die erhaltenen Partikel

können, sofern die Zerkleinerung mit dem vorhandenen Rührer noch unzureichend war, weiter zerkleinert werden.

Zur Ermittlung der Teilchengröße und der Teilchengrößen-Verteilung existieren eine Reihe von Meßmethoden. Im Rahmen dieser Erfindung genügt zur Teilchengrößen-Bestimmung die Siebanalyse, so daß in Schritt C) eine Fraktionierung durch Siebung erfolgt.

Grundsätzlich sind jedoch auch alle anderen Fraktionierungsmethoden geeignet, die zu einer entsprechenden Aufteilung führen.

Zur erfindungsgemäßen Fraktionierung wird in einer Siebmaschine ein Satz von Sieben verschiedener Maschenweiten übereinander angeordnet. Bei der Siebanalyse wird die Korngröße durch die Maschenweite desjenigen Siebes bestimmt, welches das Korn (Siebdurchlauf, Unterkorn) gerade noch passieren läßt. Die Siebe werden nach lichter Maschenweite in Micrometer charakterisiert.

Auf diese Art und Weise wird die Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm von den restlichen Teilchen abgetrennt und anschließend in Schritt D) eingesetzt. Die in Schritt D) eingesetzten Materialien enthalten mindestens 90 Gew.-% der Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, insbesondere mindestens 98 Gew.-%.

Die Fraktionierung der Teilchen in Schritt C) erfolgt vorzugsweise unter Inertgas und unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Sollte dies nicht möglich sein, so kann eine Trocknung der weiterzuverarbeitenden Teilchenfraktion erforderlich werden. Der Restwassergehalt der in Schritt D) verwendeten Teilchen sollte 5 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, nicht übersteigen. Die Trocknung kann mittels bekannter Verfahren erfolgen.

Anschließend wird in Schritt D) die Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm unter Inertgas, vorzugsweise unter Ausschluß von Feuchtigkeit, auf Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise von bis zu 400°C, erwärmt. Die Mindesttemperatur in Schritt beträgt 300°C, vorzugsweise mehr als 350°C. Die Behandlungsdauer beträgt in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur zwischen 15 Minuten und bis zu 24

Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 15 Stunden, insbesondere zwischen 1 Stunde und 10 Stunden. Zur besseren Verteilung der einzubringenden Wärme ist es von Vorteil für eine innige Durchmischung der zu erwärmenden Masse zu sorgen. Vorzugsweise wird in Schritt D) gerührt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann Schritt D) in einem separaten Reaktor durchgeführt werden und die gewünschte Teilfraktion als Depotsubstanz zwischengelagert werden. Vorzugsweise wird Schritt D) in einem separaten Reaktor durchgeführt.

In Schritt D) erfolgt die Kondensation zum Polyazopolpolymeren und der Aufbau des hohen Molekulargewichtes.

Nach Abkühlung kann das Molekulargewicht bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,3 dl/g, insbesondere mindestens 1,4 dl/g, und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Aufgrund des hohen Molekulargewichtes eignen sich die erfindungsgemäßen Polyazole besonders gut zur Herstellung von Formkörpern, Fasern, insbesondere hochfesten Fasern, und Folien bei denen hohe Ansprüche an die mechanische Eigenschaften gestellt werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols besteht darin, dass diese stabilere Lösungen bildet, die eine verbesserte Lagerfähigkeit besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Lösungen des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols in polaren, aprotischen Lösemitteln, insbesondere in Dimethylacetamid. Die allgemeine Herstellung solcher Lösungen ist beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung 10052237.8 beschrieben. Derartige Lösungen eignen sich zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere von Metalloberflächen.



Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper die durch Sinterung oder Tempern des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols, vorzugsweise durch Sinterung oder Tempern in Formen, erhalten werden.

Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das erfindungsgemäße hochmolekulare Polyazol eine Vernetzung aufweist. Insofern das erfindungsgemäße Material in diesem Gebiet Verwendung findet, wird in Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure zugesetzt. Hierdurch wird die gewünschte Verzweigung/ Vernetzung im erfindungsgemäßen Polymeren erzielt.

Bei den in Schritt A) zugesetzten Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride, handelt es sich vorzugsweise deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Auch derartige hochmolekulare Polyazole sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Filme weisen verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf und eignen sich als Separationsmembranen

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, offenzellige Polymerfilme gegebenenfalls mit kompakter Deckschicht hergestellt werden.

Zur Herstellung einer porösen Membran kann eine erfindungsgemäße Polymerlösung zusätzlich einen sogenannten Porenbildner, wie zum Beispiel Glycerin, enthalten die, je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels, zu unterschiedlichen Morphologien der Separationsmembranen führen.

Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in Journal of Membrane Science Band 20 ,1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration für Flüssigkeiten. Membranen mit asymmetrischer, poröser Struktur können vielseitig zur Umkehrosmose insbesondere Wasserentsalzung, Dialyse oder Gasaufbereitung benutzt werden.

Eine besonders zweckmässige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO<sub>2</sub>-Trennung benötigen wegen der geringen thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen können bis zu einer Temperatur von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-

4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Polymerfolie zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere nano-skellige Füllstoffe, zugesetzt werden.

Nicht limitierende Beispiele für derartige Füllstoffe sind

Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe( $\text{NH}_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite,  $\text{NH}_4$ -Analcine,  $\text{NH}_4$ -Sodalite,  $\text{NH}_4$ -Gallate, H-Montmorillonite

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann die Polymerfolie auch Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Gasfiltration möglicherweise erzeugten Radikale abfangen oder zerstören.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole,

sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine,

sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte

Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine,

sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos,

Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron,

Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymerfolien gehört unter anderem die Verwendung als Filtermedium in der Gasfiltration und -trennung bzw.

Gasaufreinigung, sowie in der Umkehr-Osmose, als Substrate für flexible elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen wie Kondensatoren, als Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen.

Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Fasern weisen verbesserte Materialeigenschaften, wie Festigkeit und E-Modul, gegenüber den bisher bekannten Polymerfasern auf und eignen sich insbesondere zur Herstellung hochfester Fasern. Insofern die Fasern für textile Zwecke eingesetzt werden sollen, werden diese noch mit verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur oberhalb von 400°C, vorzugsweise oberhalb von 450°C, behandelt. Die hochfesten Fasern finden Verwendung als Verstärkungsfasern in sogenannten Composite-Materialien, Verbund-Werkstoffen und faserverstärkten Formteilen, insbesondere auch Polymerbasis.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polymerfasern auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,4 dl/g, beträgt.

Die Herstellung dieser Fasern erfolgt mittels bekannter Methoden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Lösung des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols in polaren, aprotischen Lösemitteln, insbesondere in Dimethylacetamid, mittel der für PBI bekannten Methoden extrudiert und anschließend das Lösemittel mit bekannten Methoden entfernt.

Die gebildeten Fasern können Endlos-Filamente sein oder - falls die Faserbildung analog der „Melt blow – Methode“ erfolgt - Stapelfaser-Charakter aufweisen. Die Titer der gebildeten Fasern unterliegen keiner Einschränkung, so daß auch Monofile, d.h. Draht-ähnliche Fasern herstellbar sind. Neben diesen sind auch Hohlfasern herstellbar. Der gewünschte Titer ergibt sich aus der beabsichtigten Verwendung der Faser. Das gesamte Handling der gebildeten Faser kann mittels bekannter Faser-Technologien (vgl. Complete Textile Glossary, Celanese Acetate LLC, 2000) erfolgen.

In einer Variante können die frisch gebildeten, noch lösemittelhaltigen Fasern, in ein Fällungsbad eingebracht werden. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkohole, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ketone, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ester, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die Faser von dem Fällungs-Flüssigkeit befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die Behandlung im Fällungsbad kann zur Ausbildung von porösen Strukturen, insbesondere bei Hohlfasern, führen. Je nach Verwendung sind diese für die nachfolgende Verwendung erwünscht.

Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Filme weisen, wie bereits vorstehend dargelegt, verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf und eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterials für die Herstellung von protonenleitenden Membranen.

Zur Herstellung von protonenleitenden Membranen wird aus der erfindungsgemäßen Polymerlösung zunächst eine Folie gegossen und das Lösemittel entfernt. Hierzu werden bevorzugt die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebenen Maßnahmen durchgeführt. Anschließend wird die hochmolekulare Polymerfolie mit einem Dotierungsmittel benetzt oder in diesem eingelegt. Als Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymermembranen werden Säuren vorzugsweise alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, insbesondere anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren, oder Alkalihydroxide eingesetzt. Neben diesen vorstehend genannten Säure ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kaliumhydroxid. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Die erfindungsgemäßen Polymermembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymermembranen solche Polymermembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymermembranen zeigen.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Polymermembrane sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man eine Folie des betreffenden Polymeren über eine geeignete Zeit, vorzugsweise 5 Minuten - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $100^\circ\text{C}$  und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften und zeigen im Vergleich mit konventionellen Membranen eine verbesserte Lebensdauer.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten ist auch Bestandteil der Beschreibung.

Zur Bestimmung der inhärenten Viskosität (IV) wird das Polymer zunächst bei 160°C während 2 Stunden getrocknet. 100 mg des so getrockneten Polymers werden dann während 4 Stunden bei 80°C in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (mindestens 96 Gew.-%) gelöst. Die inhärente Viskosität wird aus dieser Lösung gemäß ISO 3105 mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

## BEISPIELE

## Beispiel 1

214,27 g TAB (Tetraaminobiphenyl) und 166,14 g Isophthalsäure wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Quarzreaktor vorgelegt, welcher mit einem Rührer ausgestattet war. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren für 1 Stunde auf 150°C, für 1 Stunde auf 190°C, für 1 Stunde auf 250°C, und anschließend 1,5 Stunden auf 290°C erhitzt.

Zwischen 190°C und 250°C wurde eine starke Schaumbildung beobachtet.

Anschließend wurde der gebildete Schaum mittels des vorhandenen Rührers in kleine Partikel zerkleinert. Nach weiteren 1,5 Stunden bei 290°C wurde der Reaktor abgekühlt und das Polymer mit einem Siebmaschine in 5 Fraktionen (<212, 212-300, 300-500, 500-1000 und >1000µm) gesiebt.

Tabelle 1 zeigt die inhärenten Viskositäten (IV) und Anteile der einzelnen Fraktionen.

Anschließend wurde jede einzelne Fraktion in einen Quarzreaktor gefüllt und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 380°C unter Rühren für 3 Stunden polymerisiert, anschließend abgekühlt und die IV des Polymeren gemessen.

Die gefundenen IV-Ergebnisse der jeweiligen Polymerisation sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Partikelgröße [µm]	Prozent [%]	IV vor Fraktionierung	IV nach Endpolymerisation
<212	31,16	0,23	0,56
212-300	16,47	0,25	1,04
300-500	18,94	0,25	1,40
500-1000	27,38	0,26	1,44
>1000	6,06	0,25	1,17



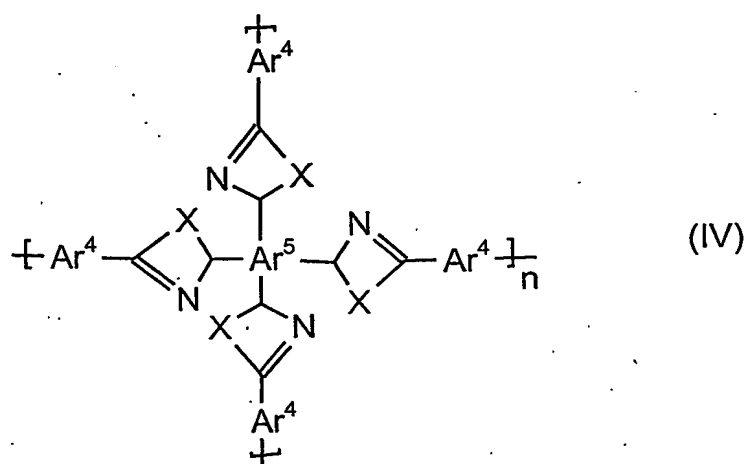
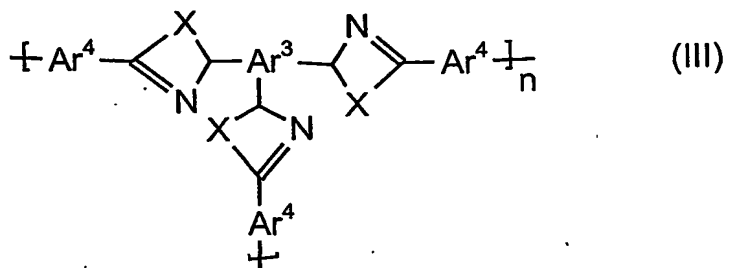
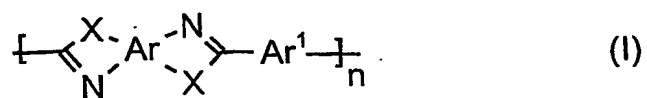
1. Polymer auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht gemessen als  
Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g beträgt erhältlich durch ein Verfahren  
umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-  
Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw.  
deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-  
Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen  
und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf  
Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
- C) Zerkleinern der gemäß Schritt B) erhaltenen Masse und Fraktionierung  
der erhaltenen Teilchen,
- D) Erwärmen der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm unter Inertgas auf  
Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise bis zu 400°C, und  
abkühlen.
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische  
Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-  
Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-  
Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-  
Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-  
Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische  
Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-  
Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-  
Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-  
Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-  
Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-  
Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-  
Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure,  
Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure,

1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
7. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-

carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

- 10 8. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X)





worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

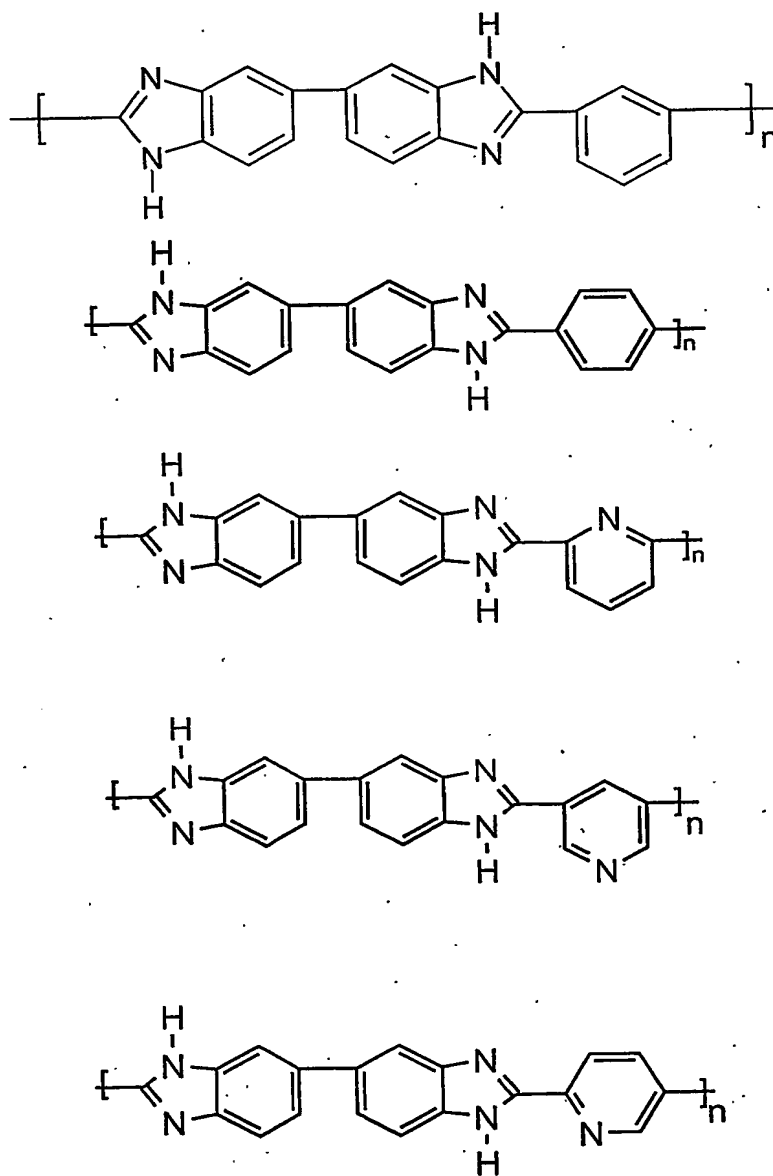
Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

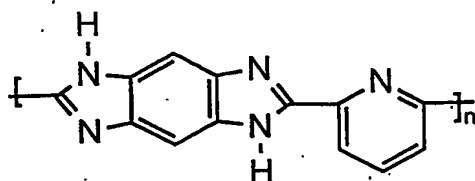
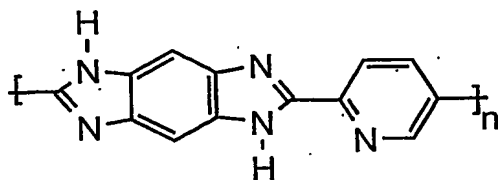
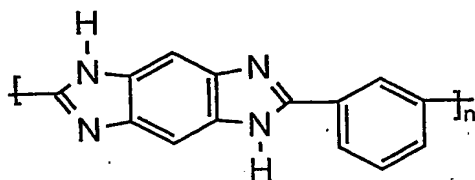
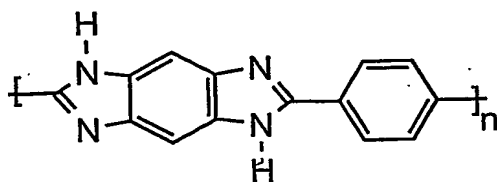
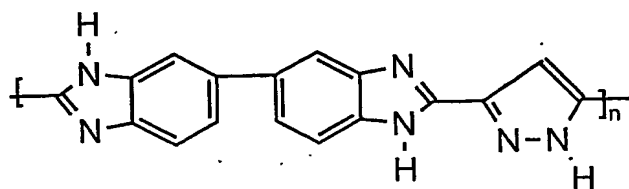
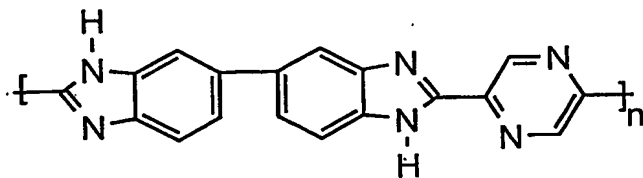
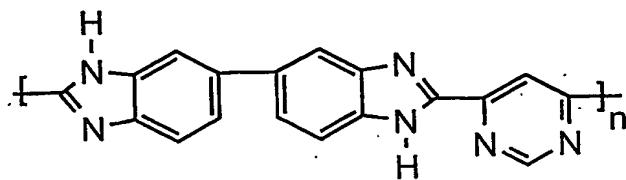
Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt und

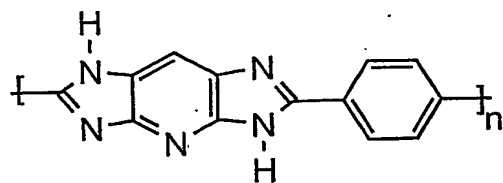
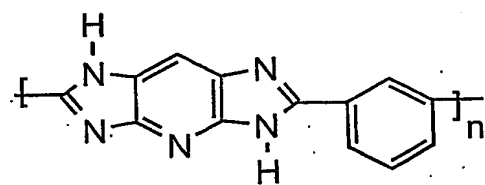
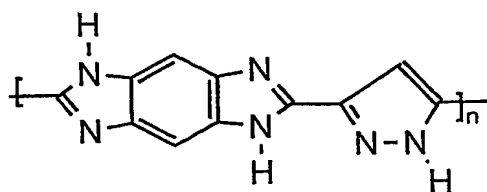
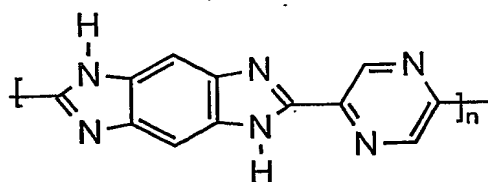
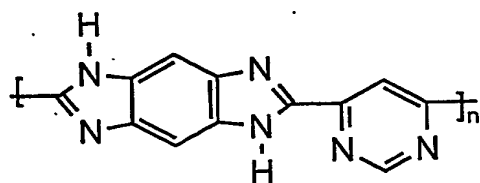
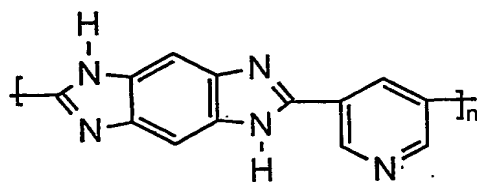
n eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, enthält.

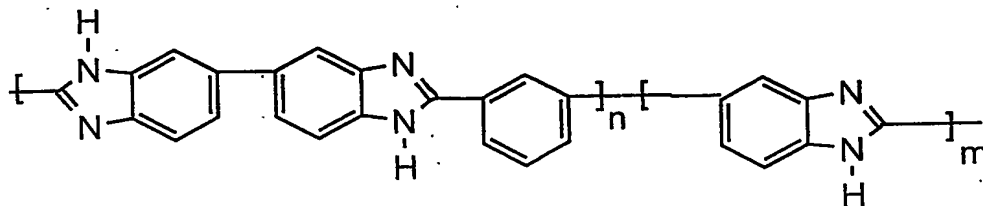
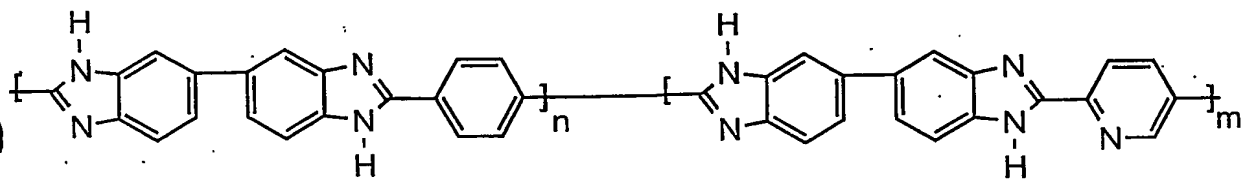
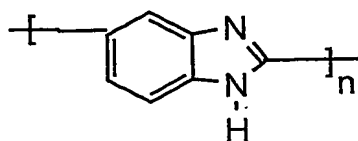
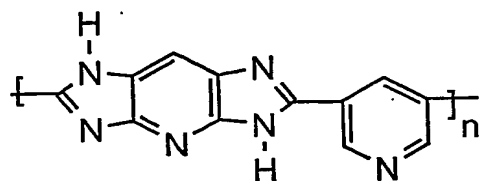
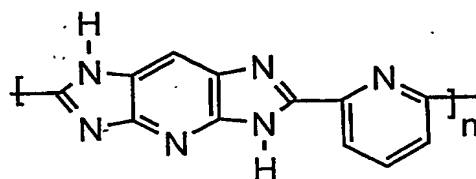
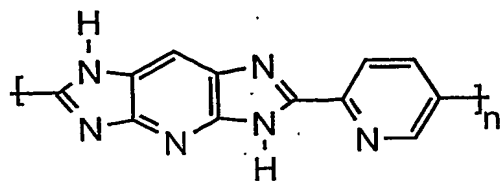
9. Polymer gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) handelt.
10. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel











wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, handelt.

11. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) eingesetzte Teilchenfraktion mindestens 90 Gew.-% der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm enthält.
12. Verwendung des Polymeren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Lösungen des Polymeren in polaren, aprotischen Lösemitteln, Formkörpern, Folien, Fasern und/oder Beschichtungen.
13. Polymerlösungen enthaltend Polymere gemäß Anspruch 1 gelöst in polaren, aprotischen Lösemitteln.
14. Verwendung der Polymerlösung gemäß Anspruch 13, zur Herstellung von Formkörpern, Faser, Folien und/oder Beschichtungen.
15. Formkörper enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
16. Faser enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
17. Folie enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
18. Beschichtung enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
19. Verwendung der Folie gemäß Anspruch 17 in der Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten, in der Umkehrosmose, oder zur Herstellung einer protonenleitenden Membran.
20. Protonenleitende Membran enthaltend mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Dotierungsmittel.
21. Verwendung der Membran gemäß Anspruch 20 in elektrischen Kondensatoren, Batteriesystemen, in der Elektrolyse, oder zur Herstellung einer Membran-Elektroden Einheit für Brennstoffzellen.

22. Membran-Elektroden Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine protonenleitende Membran gemäß Anspruch 20.

## Zusammenfassung

2002/CVG 044

## Hochmolekulare Polyazole

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige hochmolekulare Polyazole, die aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes, ausgedrückt als IV von mindestens 1,3 dl/g, zur Herstellung von Fasern, Filmen und Membranen sowie von Formkörpern geeignet sind. Des weiteren beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung hochmolekulare Polyazole.

10